

HIGH ZIRCONIA MELTING REFRACTORY**Publication number:** JP8048573 (A)**Publication date:** 1996-02-20**Inventor(s):** ENDO SHIGEO; HIRATA KIMIO; TSUCHIYA SHINJI**Applicant(s):** TOSHIBA MONOFRAX**Classification:****- international:** *C04B35/48; C04B35/657; C04B35/48; C04B35/622*; (IPC1-7): C04B35/657; C04B35/48**- European:****Application number:** JP19940208249 19940810**Priority number(s):** JP19940208249 19940810**Also published as:**

JP3518560 (B2)

Abstract of **JP 8048573 (A)**

PURPOSE: To prevent breakage at the time of one-side heating, to also prevent breakage due to a heat cycle and to increase electric resistance. CONSTITUTION: This high zirconia melting refractory contains, by weight, 85-96% ZrO₂, 3-8% SiO₂, 0.1-2% Al₂O₃, 0.05-3% B₂O₃, 0.05-3%, in total, of BaO, SrO and MgO, >0.05% Na₂O 0.05-0.6%, in total, of Na₂O and K₂, and <0.3%, in total, of Fe₂O₃ and TiO₂ as chemical components but does not practically contain P₂O₅ or CuO.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-48573

(43) 公開日 平成8年(1996)2月20日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 35/657				
35/48				

C 0 4 B 35/ 62	D
35/ 48	A

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願平6-208249

(22) 出願日 平成6年(1994)8月10日

(71) 出願人 000221236
東芝モノフラックス株式会社
東京都中央区日本橋久松町四番四号 糸重ビル

(72) 発明者 遠藤 茂男
東京都中央区日本橋久松町4番4号 糸重ビル 東芝モノフラックス株式会社内

(72) 発明者 平田 公男
東京都中央区日本橋久松町4番4号 糸重ビル 東芝モノフラックス株式会社内

(72) 発明者 土屋 伸二
東京都中央区日本橋久松町4番4号 糸重ビル 東芝モノフラックス株式会社内

(74) 代理人 弁理士 田辺 徹

(54) 【発明の名称】 高ジルコニア溶融耐火物

(57) 【要約】

【目的】 片面加熱時の破損を防止し、しかも熱サイクルによる破損を防止し、さらに電気抵抗を高くする。

【構成】 化学成分として、ZrO₂の含有量が85～96重量%であり、SiO₂の含有量が3～8重量%であり、Al₂O₃の含有量が0.1～2重量%であり、B₂O₃の含有量が0.05～3重量%であり、BaOとSrOとMgOの含有量が合わせて0.05～3重量%であり、Na₂Oの含有量が0.05重量%以上であり、かつNa₂OとK₂Oの含有量が合わせて0.05～0.6重量%であり、Fe₂O₃とTiO₂の含有量が合わせて0.3重量%以下であり、P₂O₅とCuOが実質的に含まれない。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 化学成分として、 ZrO_2 の含有量が85～96重量%であり、 SiO_2 の含有量が3～8重量%であり、 Al_2O_3 の含有量が0.1～2重量%であり、 B_2O_3 の含有量が0.05～3重量%であり、 BaO と SrO と MgO の含有量が合わせて0.05～3重量%であり、 Na_2O の含有量が0.05重量%以上であり、かつ Na_2O と K_2O の含有量が合わせて0.05～0.6重量%であり、 Fe_2O_3 と TiO_2 の含有量が合わせて0.3重量%以下であり、 P_2O_5 と CuO が実質的に含まれないことを特徴とする高ジルコニア溶融耐火物。

【請求項2】 化学成分として、 ZrO_2 の含有量が90～95重量%であり、 SiO_2 の含有量が3～5.5重量%であり、 Al_2O_3 の含有量が0.1～1.5重量%であり、 B_2O_3 の含有量が0.05～2重量%であり、 BaO と SrO と MgO の含有量が合わせて0.05～2重量%であり、 Na_2O の含有量が0.05重量%以上であり、かつ Na_2O と K_2O の含有量が合わせて0.05～0.3重量%であり、 Fe_2O_3 と TiO_2 の含有量が合わせて0.3重量%以下であり、 P_2O_5 と CuO が実質的に含まれないことを特徴とする高ジルコニア溶融耐火物。

【請求項3】 表面における残留応力が80MPa以下の張力、または50MPa以下の圧縮力であることを特徴とする請求項1または請求項2記載の高ジルコニア溶融耐火物。

【請求項4】 K_2O の含有量が0.05重量%以上であり、電気抵抗が $150\Omega \cdot cm$ 以上であることを特徴とする請求項1ないし請求項3のいずれか1項に記載の高ジルコニア溶融耐火物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ガラス溶解炉に適した高耐食性で割れない高ジルコニア溶融耐火物、特に400～600℃における熱的スポーリング特性および電気的特性を著しく向上させた高ジルコニア溶融耐火物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ガラス溶解炉用の耐火物として、従来より ZrO_2 （ジルコニア、あるいは酸化ジルコニウムともいう）を多量に含む溶融耐火物が多用されている。この理由は、 ZrO_2 （ジルコニア）が溶融ガラスに対して特に耐食性の大きい金属酸化物だからである。例えば、このような溶融耐火物として、 ZrO_2 を34～41重量%含む $Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$ 質溶融耐火物（以下、AZS系耐火物という）や、 ZrO_2 を80重量%以上含む高ジルコニア溶融耐火物などが使用されている。

【0003】そして、最近では、高ジルコニア溶融耐火

2

物の使用が特に増加している。

【0004】その理由は、高ジルコニア溶融耐火物が、次に説明するような優れた特徴を有するからである。 ZrO_2 （ジルコニア）の含有量が高いことと、組織が緻密であることから、高ジルコニア溶融耐火物は、あらゆる種類の溶融ガラスに対して耐食性に優れているという特徴を有する。さらに、溶融ガラスと接触した際に、耐火物とガラスの界面に反応層を作らないので、ガラス中にストーンやコードを発生させることがないという特徴も有する。従って、この高ジルコニア溶融耐火物を使用して溶融されたガラスには、ストーンやコードが非常に少ない。

【0005】なお、高ジルコニア溶融耐火物の状態や化学成分に起因してガラス中に泡が発生する現象、いわゆる発泡に関しては、高ジルコニア溶融耐火物を十分な酸化状態にすることによって、あるいは高ジルコニア溶融耐火物中に含まれる Fe_2O_3 （三酸化二鉄）、 TiO_2 （二酸化チタン）、 CuO （酸化第二銅）などの成分を一定量以下にすることによってほとんど解消している。

【0006】このような改良によって、高ジルコニア溶融耐火物は、一般用ガラスの分野に限らず、非常に特殊なガラスの分野でも、ガラスを溶解するための炉材として使用されている。

【0007】この高ジルコニア溶融耐火物は、その大部分を占める単斜晶系ジルコニア結晶と少量のガラス相から構成されている。ジルコニア結晶は、1150℃付近で急激な体積変化を伴って単斜晶系と正方晶系の可逆的な変態を起こすことが良く知られている。

【0008】したがって、割れない高ジルコニア溶融耐火物を得るためには、この変態に伴う体積変化をガラス相に吸収させることが大きな課題である。

【0009】この課題を解決するために、従来、いろいろな提案がされている。

【0010】例えば、特開昭53-121012号公報には、 SiO_2 （シリカ、あるいは二酸化ケイ素ともいう）を1～4重量%含み、かつ SiO_2 の含有量に対する Al_2O_3 （アルミナ、あるいは酸化アルミニウムともいう）の含有量の比（ Al_2O_3/SiO_2 ）を0.5～1.0とし、かつ CaO （酸化カルシウム）と MgO （酸化マグネシウム）を僅かに添加した成分が提案されている。その他にも、特開昭56-129675号公報には、 P_2O_5 （五酸化リン）を添加することによってガラス相を軟らかくすることが提案されている。

【0011】また、最近、比較的小型のガラス炉や特殊な化学成分のガラス用の溶解炉として、電気による溶融炉が増えたことから、高ジルコニア溶融耐火物の電気抵抗を高くすることも課題になっている。

【0012】この課題を解決するために、特開昭62-59576号公報には、導電性の良いアルカリ金属酸化

物の含有量を減少させ、かつ P_2O_5 と B_2O_3 （三酸化二ホウ素）を添加してガラス相を形成することが提案されている。その他にも、特開昭63-285173号公報には、 Na_2O （酸化ナトリウム）を含有せずに、イオン半径の大きい K_2O （酸化カリウム）、 Rb_2O （酸化ルビジウム）、 Cs_2O などを含有し、かつアルカリ土類金属酸化物を含有して、ガラス相を形成した電気抵抗の高い高ジルコニア溶融耐火物が開示されている。その他にも、特開平4-193766号公報には、アルカリ土類金属酸化物を含有してガラス相を形成した

【0013】また、熱サイクルに対する抵抗を向上させることも課題になっている。

【0014】この課題を解決するために、特開平2-156575号公報には、 P_2O_5 はガラス相中においてジルコン形成剤として働く性質を有するので、熱サイクルに対する抵抗を向上させるためには、 P_2O_5 を含有しない方が良いという提案がされている。

【0015】このように、従来の高ジルコニア溶融耐火物においては、作製時に割れのない高ジルコニア溶融耐火物を得ることや、高い電気抵抗を有する高ジルコニア溶融耐火物を得ることや、熱サイクルに対する特性に優れた高ジルコニア溶融耐火物を得ることが主な目的であり、それぞれの目的を達成するために数多くの改善提案がされている。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】しかし、前述の従来の高ジルコニア溶融耐火物を使用してガラス溶解炉を築炉した場合は、築炉後の昇温途中で高ジルコニア溶融耐火物のコーナー部が割れて飛んだり、炉内面として使用された高ジルコニア溶融耐火物の表面の一部が貝殻状とな

って剥がれたりする事故や、さらに重大な例としては、ペープとして使用された高ジルコニア溶融耐火物がほぼ全域にわたって爆発的に割れて飛散する事故が起きている。

【0017】このような高ジルコニア溶融耐火物の破損事故は、炉の設計や昇温の失敗などによって起こり得るが、炉の設計や昇温などが良好である場合にも起きている。

【0018】それに対して、高ジルコニア溶融耐火物以外の溶融耐火物、例えばAZS系耐火物、コランダム系耐火物、 $\alpha-\beta$ アルミナ系耐火物、ムライト系耐火物を使用した場合は、そのような破損事故が起こらない。したがって、前述の破損事故は、高ジルコニア溶融耐火物に特有な現象であると考えられる。

【0019】このような破損が起きた場合、破損した部分において、溶融ガラスに対する耐食性が非常に弱くなる。そのため、溶融ガラス中にストーンやコードなどの欠陥を生成したり、破損部分の割れた隙間に溶融ガラスが入り込むことによって侵食を助長したり、泡を巻き込んだりして重大なガラス欠陥を引き起こすという問題が生じる。このように、従来は、前述の高ジルコニア溶融耐火物の利点を最大限に引き出すことができないという問題がある。

【0020】本発明者らは、このような破損の原因を究明するために、後述の実施例1～14と同様の方法で、前述の従来提案による化学成分を含む高ジルコニア溶融耐火物（比較例1～14）を作製し、それらについて、表面の残留応力、片面加熱時の破損の有無、熱サイクルによる亀裂の有無を調べた。その結果を表1に示す。

【0021】

【表1】

比較例		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
化学成分 (重量%)	ZrO ₂	93.4	94.5	93.6	95.4	96.2	92.0	90.8	92.1	92.3	93.1	94.0	92.9	94.8	92.2
	SiO ₂	3.8	2.6	4.5	3.5	2.6	6.1	6.2	3.7	4.1	3.4	3.3	4.8	3.6	3.6
	Al ₂ O ₃	1.5	2.0	0.8	0.6	0.4	0.1	0.1	1.2	1.4	1.2	1.0	0.8	0.7	0.6
	B ₂ O ₃	—	—	—	—	—	1.0	1.5	0.5	—	0.4	0.2	1.1	0.5	1.2
	BaO	—	—	—	—	—	0.25	—	0.6	1.1	0.2	0.6	—	—	—
	SrO	—	—	—	—	—	—	0.5	—	0.8	0.1	0.2	—	—	1.1
	MgO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.3
	CaO	—	—	—	—	—	—	—	0.3	—	0.1	0.2	—	—	—
	ZnO	—	—	—	—	—	—	—	1.6	—	0.5	—	—	—	—
	Na ₂ O	0.8	0.2	0.7	0.4	0.2	—	—	—	—	—	—	10.06	0.05	0.5
	K ₂ O	—	—	—	—	—	0.25	0.5	—	—	—	—	—	—	—
	P ₂ O ₅	0.5	0.3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.5	0.2	—
	Fe ₂ O ₃	≤0.1	≤0.1	≤0.3	≤0.3	≤0.3	≤0.3	≤0.3	≤0.3	≤0.1	≤0.1	≤0.1	≤0.1	≤0.1	≤0.3
	TiO ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
残留応力(MPa)		+76	+56	+72	+64	+58	-85	-89	-91	-83	-90	-86	-69	-75	+36
片面加熱時の破損		有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	無	無	無
熱サイクルによる割れ		有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有
1500℃の電気抵抗(Ω・cm)		—	—	—	—	—	180	—	200	140	190	220	120	—	—

表1を参照すると、前述の特開昭56-129675号公報および特開平2-156575号公報に開示された化学成分の耐火物すなわち比較例1、2および比較例3、4、5においては、いずれも作製時点で割れは無く、耐火物表面に残留応力として圧縮力が残存しており、その圧縮力の大きさは50MPaを越えていた。また、特開昭63-285173号公報および特開平4-193766号公報に開示された化学成分の耐火物すな

わち比較例6、7および比較例8～11においては、いずれも作製時点での割れは無く、耐火物表面に残留応力として張力が残存し、その張力の大きさは80MPaを越えていた。そして、比較例1～11においては、いずれも片面加熱時に破損が生じていた。

【0022】また、特開昭62-59576号公報に開示された組成の耐火物すなわち比較例12、13においては、残留応力が小さく、片面加熱時の破損はなかつ

た。しかし、熱サイクルによる亀裂が発生した。

【0023】一方、その他の種類の溶融耐火物、例えばAZS系耐火物、コランダム系耐火物、 α - β アルミナ系耐火物、ムライト系耐火物においては、表面に残留応力として張力が残存する。これらの耐火物の中で、最も大きい張力が残存するのは、 ZrO_2 を34重量%含むAZS系耐火物であり、その張力の大きさは50MPaを越えることはない。しかも、これらの耐火物においては、片面加熱時に破損が生じない。

【0024】このような高ジルコニア溶融耐火物以外の耐火物と比較例1~14を比較すると明らかなように、残留応力の種類や大きさが、片面加熱時の破損の要因である。

【0025】この残留応力は、製造工程中の casting、徐冷する過程で発生する。したがって、残留応力は、使用する鋳型の種類や徐冷速度によって大きく影響を受けると考えられる。

【0026】しかし、鋳型の種類や徐冷速度を調整しただけでは、残留応力の種類や大きさを制御することができない。例えば、鋳型の種類や徐冷速度を同様にして前述の従来の高ジルコニア溶融耐火物をそれぞれ作製した場合、それらの中には、残留応力の種類として張力を持つものと、圧縮力を持つものがある。つまり、全く逆の種類の残留応力を持つ2種類の高ジルコニア溶融耐火物が存在し、残留応力の種類が制御されていない。

【0027】また、残留応力を制御して片面加熱時の破損を防止できたとしても、比較例12~14のように熱サイクルによる割れがある場合は、前述の同様の問題が生じる。

【0028】これらのことを考え合わせて鋭意な判断と実験を重ねた結果、本発明者らは、高ジルコニア溶融耐火物のガラス相の成分を調整することにより、膨脹係数を変化させて残留応力を制御できることを見出した。

【0029】ところで、従来の一般的な高ジルコニア溶融耐火物の常温での曲げ強度は、本発明者らの測定によれば90~130MPaの範囲である。つまり、高ジルコニア溶融耐火物に発生する張力または圧縮力がこの範囲を越えると、亀裂が入って破損する。

【0030】実際は、つまりガラス炉に使用された高ジルコニア溶融耐火物が昇温される場合は、その加熱面が高温になって膨脹しようとするので、それと反対の力である圧縮力が耐火物表面に働く。したがって、高ジルコニア溶融耐火物の表面における残留応力が圧縮力である場合は、加熱による圧縮力と残留応力の合力が高ジルコニア溶融耐火物の表面に働くことから、残留応力が比較的小さくても昇温時に割れなどの破損が起きやすい。一方、残留応力が張力である場合は、加熱による圧縮力が残留応力を解放する方向に働くことから、残留応力が比較的大きくても昇温時に割れなどの破損が起きにくい。

【0031】したがって、片面加熱時に耐火物の表面に

割れが生じないようにするためには、残留応力が圧縮力の場合に、前述の特開昭56-129675号公報、特開平2-156575号公報に提案されている耐火物の圧縮力よりも小さくし、残留応力が張力の場合に、特開昭63-285173号公報、特開平4-193766号公報に提案されている耐火物の張力よりも若干小さくすべきである。

【0032】なお、前述のAZS系耐火物、コランダム系耐火物、 α - β アルミナ系耐火物、ムライト系耐火物が、築炉後のガラス炉において昇温時に高ジルコニア溶融耐火物と違って破損しないのは、各耐火物の表面に残っている残留応力が、その耐火物の機械的強度を越えない大きさの張力であることによる。

【0033】また、従来の高ジルコニア溶融耐火物に特有の破損は、400~600℃で全て起こっている。つまり、耐火物のガラス相が軟化する前に、比較的低温で全て起こっている。

【0034】従って、この点からも、破損をおこさないようにするためには、ガラス相を構成する成分の選択が極めて重要であることは明らかである。

【0035】また、高い電気抵抗を持つようにすることや、作製時に耐火物に亀裂などの欠陥が出ないようにすることや、熱サイクルによって亀裂が出ないようにすることも望まれている。そのためにも、ガラス相の化学成分を工夫する必要がある。

【0036】なお、電気抵抗に関しては、前述の特開昭62-59576号公報に、電気抵抗を高くするために、 Na_2O 、 K_2O などのアルカリ金属酸化物を添加せずに作製された高ジルコニア溶融耐火物が示されている。しかし、この耐火物は、溶融ガラスと接触することによって、イオンの拡散を生じる。それによって、溶融ガラス成分と耐火物のガラス相成分の置換が起こり、耐火物の電気抵抗が低くなるという現象が生じる。

【0037】この現象を防止するために、前述の特開昭63-285173号公報には、大きなイオン半径を有して置換を起こしにくいアルカリ金属酸化物の K_2O 、アルカリ土類金属酸化物の BaO や SrO を添加することが示されている。しかし、この耐火物においては、残留応力として張力が大きく、片面加熱時に破損しやすいという問題がある。

【0038】なお、前述の比較例1~11など、従来の提案は、作製時に得られた耐火物に割れが発生ないように、ガラス相の成分について種々の工夫を行っている。しかし、実際にガラス炉を築炉して熱上げをしたときに起こりうる状況、すなわち片面加熱時の状況について、充分に考慮がなされている訳ではない。

【0039】例えば、前述の特開平2-156575号公報は、極めて小さい試料を炉内に入れて熱サイクルに対する抵抗性を調べている。しかし、小さい試料の全体が炉内に入っていることから、試料に部分的な温度差が

出にくく、実際の耐火物の使用条件とは大きく異なる。実際の耐火物の使用条件では、次のように耐火物に部分的な温度差が生じる。実際のガラス炉においては、築炉した後に炉内を昇温していくため、炉壁として使用される耐火物は炉内部分と炉外部分の間で温度差を生じる。すなわち、昇温時において、各耐火物の炉内面と炉外面が同じ温度になることはない。

【0040】本発明は、残留応力を制御することによって、従来の高ジルコニア溶融耐火物に特有の破損、つまり片面加熱時の破損を防止し、しかも熱サイクルに対する抵抗性を向上させることを目的とする。さらに電気抵抗を向上させることも目的とする。

【0041】

【課題を解決するための手段】この目的を達成するために種々の研究を重ねた結果、本願の第1発明は、化学成分として、 ZrO_2 の含有量が85～96重量%であり、 SiO_2 の含有量が3～8重量%であり、 Al_2O_3 の含有量が0.1～2重量%であり、 B_2O_3 の含有量が0.05～3重量%であり、 BaO と SrO と MgO の含有量が合わせて0.05～3重量%であり、 Na_2O の含有量が0.05重量%以上であり、かつ Na_2O と K_2O の含有量が合わせて0.05～0.6重量%であり、 Fe_2O_3 と TiO_2 の含有量が合わせて0.3重量%以下であり、 P_2O_5 と CuO が実質的に含まれないことを特徴とする高ジルコニア溶融耐火物を要旨とする。

【0042】また、本願の第2発明は、化学成分として、 ZrO_2 の含有量が90～95重量%であり、 SiO_2 の含有量が3～5.5重量%であり、 Al_2O_3 の含有量が0.1～1.5重量%であり、 B_2O_3 の含有量が0.05～2重量%であり、 BaO と SrO と MgO の含有量が合わせて0.05～2重量%であり、 Na_2O の含有量が0.05重量%以上であり、かつ Na_2O と K_2O の含有量が合わせて0.05～0.3重量%であり、 Fe_2O_3 と TiO_2 の含有量が合わせて0.3重量%以下であり、 P_2O_5 と CuO が実質的に含まれないことを特徴とする高ジルコニア溶融耐火物を要旨とする。

【0043】本発明において、実質的に含まないということは、0.05重量%以下の含有量であるということであり、意図的に添加しないことを意味する。

【0044】また、本発明の高ジルコニア溶融耐火物の表面に残留する残留応力は、80MPa以下の張力、または50MPa以下の圧縮力であることが好ましい。

【0045】また、化学成分の K_2O の含有量が0.05～0.55重量%であり、電気抵抗が $150\Omega \cdot cm$ 以上であることが好ましい。

【0046】

【作用】本発明の高ジルコニア溶融耐火物の ZrO_2 の含有量は、85～96重量%、好ましくは90～95重

量%である。 ZrO_2 が96重量%より多い場合は、割れの無い耐火物が得られず、85重量%より少ない場合は、溶融ガラスに対する耐食性が劣る。

【0047】 SiO_2 の含有量は、3～8重量%、好ましくは3～5.5重量%である。 SiO_2 はガラス相を形成するための必須成分である。3重量%より少ない場合は、ガラス相を形成することができない。8重量%より多い場合は、溶融ガラスに対する耐食性が劣る。

【0048】 Al_2O_3 の含有量は、0.1～2重量%、好ましくは0.1～1.5重量%である。 Al_2O_3 は残留応力の張力を小さくし、しかも溶融物の流れを良くする性質がある。0.1重量%より少ない場合は、そのような性質が生かされない。2重量%より多い場合は、残留応力の圧縮力を大きくし、しかも安定したガラス相を形成できないので、割れない耐火物が得られない。

【0049】 B_2O_3 の含有量は、0.05～3重量%、好ましくは0.05～2重量%である。 B_2O_3 は硼珪酸ガラスを形成するために必須の成分であり、本発明において重要な役割を果たしている。例えば、高ジルコニア溶融耐火物の作製時において割れを抑制するのに大きな役割を果たす。0.05重量%より少ない場合は、このような役割を果たせない。3重量%より多い場合は、残留応力の張力を大きくするという問題がある。さらに過度に添加した場合は、高ジルコニア溶融耐火物に吸湿性をもたせ、それにより H_3BO_4 を形成し風化を生じて耐火物組織に悪い影響を与えるという現象が生じる。

【0050】本発明は、後述のように Na_2O や K_2O などのアルカリ金属酸化物を添加するので、極めて安定な硼珪酸ガラスを形成することができ、それによって前述の現象を防止できる。この硼珪酸ガラスは、ガラス相としても安定である。 Na_2O や K_2O は、 B_2O_3 を安定な硼珪酸ガラスにするために不可欠な成分である。

【0051】 BaO （酸化バリウム）、 SrO （酸化ストロンチウム）、 MgO の含有量は、合計で0.05～3重量%、好ましくは0.05～2重量%である。それによって、十分安定なガラス相を形成するので、ガラス相を調整するために非常に重要である。0.05重量%より少ない場合は、安定なガラス相を形成できない。

【0052】 BaO 、 SrO 、 MgO は、アルカリ土類金属酸化物であり、ガラス相の成分である。それらは、溶解時の揮発が少なく成分調整が容易であるから、安定なガラス相を形成する性質がある。このため、高ジルコニア溶融耐火物を加熱した場合に、仮に高ジルコニア溶融耐火物からアルカリ金属の一部が揮発してガラス相が変化しても、 P_2O_5 と違ってジルコンなどの結晶を生成させることがなく、熱サイクルに対する抵抗を極端に低下させることがないという利点がある。

【0053】ところで、電子用ガラス、例えばフォトマ

11

スク、ブラウン管ガラス、液晶用ガラスには、BaO、SrO、MgOが含まれている場合が多い。従って、電子用ガラスの溶解炉に本発明の高ジルコニア溶融耐火物を使用した場合、溶融ガラスと耐火物のガラス相の両方に同じ成分が含まれることから、イオンの拡散が起こりにくく、耐火物の侵食が遅くなるという利点もある。

【0054】このように、BaO、SrO、MgOは、必須成分であるが、その含有量の合計が3重量%より多い場合は、B₂O₃と同様に残留応力の張力を大きくする働きがある。

【0055】本発明は、BaO、SrO、MgOの中の少なくとも1種類を含有すればよく、2種類以上の任意のものを組み合わせて含有することもできる。しかし、それぞれの性質やガラス相中での安定性を考慮すると、少なくともBaOを含有することが好ましい。つまり、1種類を使用する場合は、BaOを優先的に含有し、2種類以上を含有する場合は、BaOとSrO、あるいはBaOとMgO、あるいはBaOとSrOとMgOを組合せて含有することが効果的である。

【0056】Na₂Oの含有量は、0.05重量%以上であり、かつNa₂OとK₂Oを合わせた含有量は、0.05~0.6重量%、好ましくは0.05~0.3重量%である。つまり、Na₂Oだけ含有するか、またはNa₂OとK₂Oを組み合わせて含有する。それによって、残留応力の張力を小さくする。しかし、Na₂OとK₂Oを合わせた含有量が0.6重量%より多い場合は、残留応力の圧縮力を大きくする。

【0057】なお、残留応力の張力を小さくする成分としては、Na₂OとK₂Oの他に前述のAl₂O₃がある。しかし、その含有量に制限があるため、Na₂OとK₂Oを含有せずにAl₂O₃だけを含有する場合は、B₂O₃およびアルカリ土類金属酸化物で発生する張力を十分に緩和できない。ゆえに、Na₂OおよびK₂Oは、この点からも重要な作用をもつ成分である。

【0058】また、Na₂Oを含有せずにK₂Oだけを添加した場合は、例えば比較例6、7のように、残留応力としての張力を小さくすることができないので、片面加熱時に破損が生じ、しかも熱サイクルに対する抵抗が劣るため良くない。

【0059】また、高ジルコニア溶融耐火物の電気抵抗特性を向上させるために、つまり高電気抵抗にするために、Na₂Oの含有量とK₂Oの含有量をそれぞれ0.05~0.55重量%にすることが好ましい。つまり、Na₂OとK₂Oをそれぞれ0.05重量%以上含有することが効果的である。最も効果の大きいのは、Na₂OとK₂Oを等モル比で添加することである。

【0060】このように、本発明は、少なくともNa₂Oを含有することにより、片面加熱時の破損を防止し、しかも高電気抵抗にすることができる。

【0061】CuOとP₂O₅は、従来のB₂O₃を含

12

まない高ジルコニア溶融耐火物においては、張力を小さくし、圧縮力を大きくする働きがあり、ガラス相を軟らかくするため、作製時に割れがない耐火物を作るために有効である。しかし、B₂O₃と同時に添加する場合は、低融点ガラスを形成し化学的な耐久性を極端に低下させる性質がある。P₂O₅は、この他に、熱サイクルに対する抵抗性を低下させる性質や、原料の吸湿性により緻密な耐火物を作りにくい性質がある。それに、CuOは、割れを少なくする点で効果を奏するが、溶融ガラスを着色することから、CuOを含む耐火物の使用は制限される。

【0062】これらの理由により、本発明は、意図的なCuOやP₂O₅の添加をしない。つまり、本発明は、実質的にCuOとP₂O₅を含有しない。

【0063】TiO₂およびFe₂O₃は、不純物として混入しうるが、割れの発生に影響することから、それらの含有量は合わせて0.3重量%を越えてはならない。

【0064】また、高ジルコニア溶融耐火物の表面における残留応力は、80MPa以下の張力、または50MPa以下の圧縮力である。好ましくは、残留応力が60MPa以下の張力、または30MPa以下の圧縮力である。それによって、諸特性に優れた高ジルコニア溶融耐火物になる。例えば、片面加熱時の破損や、熱サイクルによる破損を防止することができる。

【0065】

【実施例】本発明の好適な実施例による高ジルコニア溶融耐火物について説明する。

【0066】この高ジルコニア溶融耐火物は、化学成分として、ZrO₂の含有量が85~96重量%であり、SiO₂の含有量が3~8重量%であり、Al₂O₃の含有量が0.1~2重量%であり、B₂O₃の含有量が0.05~3重量%であり、BaOとSrOとMgOの含有量が合わせて0.05~3重量%であり、Na₂Oの含有量が0.05重量%以上であり、かつNa₂OとK₂Oの含有量が合わせて0.05~0.6重量%であり、Fe₂O₃とTiO₂の含有量が合わせて0.3重量%以下であり、P₂O₅とCuOが実質的に含まれず、割れないことを特徴とする。

【0067】別の実施例による高ジルコニア溶融耐火物は、化学成分として、ZrO₂の含有量が90~95重量%であり、SiO₂の含有量が3~5.5重量%であり、Al₂O₃の含有量が0.1~1.5重量%であり、B₂O₃の含有量が0.05~2重量%であり、BaOとSrOとMgOの含有量が合わせて0.05~2重量%であり、Na₂Oの含有量が0.05重量%以上であり、かつNa₂OとK₂Oの含有量が合わせて0.05~0.3重量%であり、Fe₂O₃とTiO₂の含有量が合わせて0.3重量%以下であり、P₂O₅とCuOが実質的に含まれず、割れないことを特徴とす

る。

【0068】また、好ましくは、高ジルコニア溶融耐火物の表面における残留応力が80MPa以下の張力、または50MPa以下の圧縮力である。

【0069】また、好ましくは、 K_2O の含有量が0.05重量%以上であり、電気抵抗が $150\Omega \cdot cm$ 以上である。

【0070】実施例1～14

次に、本発明の実施例1～14について説明する。

【0071】表2に、各実施例の高ジルコニア溶融耐火物に含まれる化学成分とそれらの含有量を示す。表2中の含有量の欄に記載の記号「—」は、0.05重量%未満の含有量を示し、実質的に含まないことを意味する。また、「 ≤ 0.3 」は、0.3重量%以下の含有量を示す。また、 Fe_2O_3 と TiO_2 については、それらの合計の含有量を示す。

【0072】

【表2】

実施例														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
化学成分 (重量%)	ZrO ₂	86.1	91.3	91.6	92.4	92.6	92.8	93.2	93.4	93.8	94.1	94.2	94.4	94.8
	SiO ₂	6.7	4.6	5.2	4.6	3.5	4.4	3.1	4.1	4.3	3.6	3.4	3.2	3.3
	Al ₂ O ₃	1.9	1.2	0.8	0.6	0.8	0.8	0.5	0.7	0.3	0.4	0.6	0.5	0.2
	B ₂ O ₃	1.8	1.5	1.1	1.1	1.0	1.0	0.1	1.1	1.2	1.3	1.0	0.8	0.1
	BaO	1.5	0.6	0.5	0.5	0.6	0.5	1.5	—	0.05	—	—	—	0.05
	SrO	0.6	—	0.2	—	—	—	0.8	—	—	—	—	0.5	—
	MgO	0.8	0.1	—	—	—	0.1	0.5	0.05	—	0.1	0.3	—	0.1
	CaO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	ZnO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Na ₂ O	0.5	0.5	0.3	0.5	0.1	0.05	0.1	0.4	0.05	0.1	0.1	0.15	0.05
	K ₂ O	—	—	0.2	—	0.1	0.05	—	—	0.08	0.1	—	0.2	0.15
残留応力(MPa) 片面加熱時の破損 熱サイクルによる割れ 1500℃の電気抵抗(Ω・cm)	P ₂ O ₅	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Fe ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	TiO ₂	≤0.3	≤0.3	≤0.3	≤0.3	≤0.3	≤0.3	≤0.3	≤0.3	≤0.3	≤0.3	≤0.3	≤0.3	≤0.3
		+23	+38	+42	+47	+15	-16	-5	+39	-73	+11	-9	+27	+31
	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無
	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無
	—	120	—	—	190	230	130	—	—	210	180	—	180	—

各実施例の高ジルコニア溶融耐火物は、次のようにして製造された。

【0073】出発原料としてジルコンを脱珪して得られた人工ジルコニアを用意し、この人工ジルコニアに、Al₂O₃、SiO₂、B₂O₃、Na₂O、K₂O、BaO、SrO、MgO等を粉末原料として各実施例の所定の割合で加え、これらを混合した後、アーク電気炉内で溶融し、内部寸法100×150×350mmの黒鉛

製鋳型に注入して鋳造し、パイヤーアルミナの粉末中に埋没させて室温になるまで徐冷した。このようにして表2の化学成分を有する各実施例の高ジルコニア溶融耐火物を製造した。

【0074】実際の使用条件を考慮して、片面加熱時の破損の有無を調べるために、各実施例について次の方法で試験した。高ジルコニア溶融耐火物を資料とし、大きき100×150×350mmの引け果のない試料3

枚を耐火物の上に並べて、それらの周囲を断熱材で囲った。そして、試料の上方に発熱体を設け、試料の150×350mmの面を加熱した。このようにして加熱された面は、0.1℃/分の割合で常温から1000℃まで昇温した。このときの試料の破損の有無、つまり片面加熱時の破損の有無を観察した。その結果を表2に示す。

【0075】さらに、各実施例について、残留応力（残留歪ともいう）を次の方法で測定した。各実施例の高ジルコニア溶融耐火物を試料とし、歪みゲージを使った穿孔法によって、大きさ100×150×350mmの引

け巢のない試料の表面における6カ所の残留応力を測定した。その測定結果を表2に示す。ただし、残留応力が圧縮力の場合は、その絶対値の最大値に+を付けて示し、張力の場合は、その絶対値の最大値に-を付けて示す。前述のように、高ジルコニア溶融耐火物に特有な昇温時の破損は、表面の残留応力と密接な関係にある。

【0076】表2から明らかなように、残留応力が50MPa以下の圧縮力、または80MPa以下の張力であるので、高ジルコニア溶融耐火物は、片面加熱の試験において破損しない。

【0077】また、熱サイクルに対する抵抗性を調べるために、各実施例について次のような方法で試験を行った。まず、大きさ30×40×40mmの試料を各実施例の高ジルコニア溶融耐火物から切り出した。次に、1250℃に60分間保持した後、800℃に60分間保持した。これを1回として20回繰り返した。そして、各資料について割れの有無を観察した。その結果を表2に示す。

【0078】さらに、各実施例について、1500℃における電気抵抗を測定した。その結果を表2に示す。表2中の電気抵抗の欄に記載の記号「-」は、化学成分から容易に推定できるため測定の対象としなかったことを示す。

【0079】以上の試験の結果から、次の結論を得た。

【0080】実施例1～14から明らかなように、本発明の化学成分の範囲内であり、残留応力が50MPa以下の圧縮力、または80MPa以下の張力であれば、割れない優れた特性を有する高ジルコニア溶融耐火物が得られる。例えば、片面加熱時の破損を防止したり、熱サイクルによる破損を防止することができる。

【0081】さらに、残留応力が30MPa以下の圧縮力、または50MPa以下の張力である場合は、さらに優れた特性を有する高ジルコニア溶融耐火物が得られる。

【0082】さらに、高電気抵抗とするためには、Na₂OとK₂Oを同時に添加することが効果的である。

【0083】なお、実施例1、2、4、8においては、Na₂Oの含有量が、その他の実施例と比較して多く、しかも片面加熱による破損が無かった。その理由は、B₂O₃やBaO、SrO、MgOなどの添加によって、

Na₂Oの働きが抑えられて残留応力の圧縮力が小さくなったからである。

【0084】実施例1～14と比較例1～14の比較前出の表1および表2を参照して、実施例1～14と比較例1～14を比較する。

【0085】比較例1、2は、実施例1～14と違って、B₂O₃、BaO、SrO、MgOを含有せず、P₂O₅を含有する。そのため、Na₂Oの作用およびNa₂OとP₂O₅の相互作用により、残留応力として残った圧縮力が大きく、片面加熱の試験においてはコーナー角欠および面の一部の剥離などの破損があった。

【0086】比較例3、4、5は、実施例1～14と違って、B₂O₃、BaO、SrO、MgOを含有しない。そのため、Na₂O、Al₂O₃、SiO₂がガラス相の主成分であり、残留応力として残った圧縮力が大きく、片面加熱時に破損があった。特に、比較例3は、500℃付近で大きく割れて飛散した。

【0087】比較例6、7は、実施例1～14と違って、Na₂Oを含有せず、アルカリ金属酸化物としてK₂Oだけを含有し、残留応力として残った張力が80MPaより大きい。そのため、片面加熱による割れが発生する。さらに、熱サイクルによる割れも発生する。

【0088】比較例8～11は、実施例1～14と違って、Na₂O、K₂Oなどのアルカリ金属酸化物を含まない。そのため、残留応力としてかなり大きい張力が残った。この耐火物を片面加熱試験した結果、大きい圧縮力の場合と異なって飛散せずに、長さ方向に2分割するように割れが生じた。

【0089】比較例8～11は、アルカリ金属酸化物を含まないことによって、高電気抵抗の特性を有する。

【0090】それに対して、本発明は、前述のようにアルカリ金属酸化物としてNa₂OとK₂Oを等モル添加することによって、高電気抵抗にし、しかも片面加熱時の破損を防止することができる。例えば、実施例9は、Na₂OとK₂Oを等モル添加して、さらにB₂O₃およびイオン半径の大きいアルカリ土類金属酸化物のBaOを添加することによって高電気抵抗の耐火物を得ている。

【0091】比較例12、13は、実施例1～14と違って、BaO、SrO、MgOを含有せず、P₂O₅を含有する。そのため、残留応力として残った張力は小さい。しかし、P₂O₅を含有していることから、熱サイクルの試験においては表面が厚さ方向に剥がれ落ちる現象が見られた。これは、P₂O₅の揮発によって、試料の表面と内部でガラス相の成分が変わり膨脹率が変わるためである。

【0092】比較例14は、実施例1～14と違って、Na₂Oを含有せず、アルカリ金属酸化物としてK₂Oだけを含有し、残留応力として残った圧縮力が小さく、片面加熱の試験においても破壊が生じない。しかし、ア

ルカリ金属酸化物として K_2O だけを含有し、 Na_2O を含有しないので、熱サイクルに対する抵抗が弱かった。従って、 K_2O を添加する場合は Na_2O と同時に添加する必要がある。

【0093】変形例

本発明は、以上に説明した実施例に限定されるものではない。

【0094】例えば、高ジルコニア溶融耐火物の表面を研磨したり、切断したりしてもよい。それによって、残留応力のある程度だけ減少させることができる。ただし、このような方法によっては、残留応力を大巾に解消することはできない。

【0095】

【発明の効果】本発明によれば、化学成分として、 ZrO_2 の含有量が85～96重量%であり、 SiO_2 の含有量が3～8重量%であり、 Al_2O_3 の含有量が0.1～2重量%であり、 B_2O_3 の含有量が0.05～3

重量%であり、 BaO と SrO と MgO の含有量が合わせて0.05～3重量%であり、 Na_2O の含有量が0.05重量%以上であり、かつ Na_2O と K_2O の含有量が合わせて0.05～0.6重量%であり、 Fe_2O_3 と TiO_2 の含有量が合わせて0.3重量%以下であり、 P_2O_5 と CuO が実質的に含まれないので、表面における残留応力を制御して片面加熱時の破損を防止し、しかも熱サイクルによる破損を防止することができる。

10 【0096】それによって、従来の高耐食性の高ジルコニア溶融耐火物における特有の破損、特に築炉後の熱上げ時の比較的低い温度でよく起きる破損、例えば亀裂、角欠、剥がれ（ピーリング）、爆裂的飛散など、いわゆる熱的スポーリングに対する抵抗特性を著しく向上させて、熱上げ時に破損を完全に無くすることができる。

【0097】さらに、ガラス溶解炉に使用した場合に、ガラスを着色しないという特長を持つことができる。

【手続補正書】

【提出日】平成7年4月25日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高ジルコニア溶融耐火物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 化学成分として、 ZrO_2 の含有量が85～96重量%であり、 SiO_2 の含有量が3～8重量%であり、 Al_2O_3 の含有量が0.1～2重量%であり、 B_2O_3 の含有量が0.05～3重量%であり、 BaO と SrO と MgO の含有量が合わせて0.05～3重量%であり、 Na_2O の含有量が0.05重量%以上であり、かつ Na_2O と K_2O の含有量が合わせて0.05～0.6重量%であり、 Fe_2O_3 と TiO_2 の含有量が合わせて0.3重量%以下であり、 P_2O_5 と CuO が実質的に含まれないことを特徴とする高ジルコニア溶融耐火物。

【請求項2】 化学成分として、 ZrO_2 の含有量が90～95重量%であり、 SiO_2 の含有量が3～5.5重量%であり、 Al_2O_3 の含有量が0.1～1.5重量%であり、 B_2O_3 の含有量が0.05～2重量%であり、 BaO と SrO と MgO の含有量が合わせて0.05～2重量%であり、 Na_2O の含有量が0.05重量%以上であり、かつ Na_2O と K_2O の含有量が合わせて0.05～0.3重量%であり、 Fe_2O_3 と TiO_2 の含有量が合わせて0.3重量%以下であり、 P_2O_5 と CuO が実質的に含まれないことを特徴とする高

ジルコニア溶融耐火物。

【請求項3】 表面における残留応力が80MPa以下の張力、または50MPa以下の圧縮力であることを特徴とする請求項1または請求項2記載の高ジルコニア溶融耐火物。

【請求項4】 K_2O の含有量が0.05重量%以上であり、電気抵抗が $150\Omega \cdot cm$ 以上であることを特徴とする請求項1ないし請求項3のいずれか1項に記載の高ジルコニア溶融耐火物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ガラス溶解炉に適した高耐食性で割れのない高ジルコニア溶融耐火物、特に400～600℃における熱的スポーリング特性および電気的特性を著しく向上させた高ジルコニア溶融耐火物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ガラス溶解炉用の耐火物として、従来より ZrO_2 （ジルコニア、あるいは酸化ジルコニウムともいう）を多量に含む溶融耐火物が多用されている。この理由は、 ZrO_2 （ジルコニア）が溶融ガラスに対して特に耐食性の大きい金属酸化物だからである。例えば、このような溶融耐火物として、 ZrO_2 を34～41重量%含む $Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$ 質溶融耐火物（以下、AZS系耐火物という）や、 ZrO_2 を80重量%以上含む高ジルコニア溶融耐火物などが使用されている。

【0003】そして、最近では、高ジルコニア溶融耐火物の使用が特に増加している。

【0004】その理由は、高ジルコニア溶融耐火物が、

次に説明するような優れた特徴を有するからである。 ZrO_2 （ジルコニア）の含有量が高いことと、組織が緻密であることから、高ジルコニア溶融耐火物は、あらゆる種類の溶融ガラスに対して耐食性に優れているという特徴を有する。さらに、溶融ガラスと接触した際に、耐火物とガラスの界面に反応層を作らないので、ガラス中にストーンやコードを発生させることがないという特徴も有する。従って、この高ジルコニア溶融耐火物を使用して溶融されたガラスには、ストーンやコードが非常に少ない。

【0005】なお、高ジルコニア溶融耐火物の状態や化学成分に起因してガラス中に泡が発生する現象、いわゆる発泡に関しては、高ジルコニア溶融耐火物を十分な酸化状態にすることによって、あるいは高ジルコニア溶融耐火物中に含まれる Fe_2O_3 （三酸化二鉄）、 TiO_2 （二酸化チタン）、 CuO （酸化第二銅）などの成分を一定量以下にすることによってほとんど解消している。

【0006】このような改良によって、高ジルコニア溶融耐火物は、一般用ガラスの分野に限らず、非常に特殊なガラスの分野でも、ガラスを溶解するための炉材として使用されている。

【0007】この高ジルコニア溶融耐火物は、その大部分を占める単斜晶系ジルコニア結晶と少量のガラス相から構成されている。ジルコニア結晶は、 $1150^{\circ}C$ 付近で急激な体積変化を伴って単斜晶系と正方晶系の可逆的な変態を起こすことが良く知られている。

【0008】したがって、割れのない高ジルコニア溶融耐火物を得るためには、この変態に伴う体積変化をいかにしてガラス相に吸収させるかが大きな課題である。

【0009】この課題を解決するために、従来、いろいろな提案がされている。

【0010】例えば、特開昭53-121012号公報には、 SiO_2 （シリカ、あるいは二酸化ケイ素ともいう）を1～4重量%含み、かつ SiO_2 の含有量に対する Al_2O_3 （アルミナ、あるいは酸化アルミニウムともいう）の含有量の比（ Al_2O_3/SiO_2 ）を0.5～1.0とし、かつ CaO （酸化カルシウム）と MgO （酸化マグネシウム）を僅かに添加した成分が提案されている。その他にも、特開昭56-129675号公報には、 P_2O_5 （五酸化二リン）を添加することによってガラス相を軟らかくすることが提案されている。

【0011】また、最近、比較的小型のガラス炉や特殊な化学成分のガラス用の溶解炉として、電気による溶融炉が増えたことから、高ジルコニア溶融耐火物の電気抵抗を高くすることも課題になっている。

【0012】この課題を解決するために、特開昭62-59576号公報には、導電性の良いアルカリ金属酸化物の含有量を減少させ、かつ P_2O_5 と B_2O_3 （三酸化二ホウ素）を添加してガラス相を形成することが提案

されている。その他にも、特開昭63-285173号公報には、 Na_2O （酸化ナトリウム）を含有せずに、イオン半径の大きい K_2O （酸化カリウム）、 Rb_2O （酸化ルビジウム）、 Cs_2O などを含有し、かつアルカリ土類金属酸化物を含有して、ガラス相を形成した電気抵抗の高い高ジルコニア溶融耐火物が開示されている。その他にも、特開平4-193766号公報には、アルカリ土類金属酸化物を含有してガラス相を形成した電気抵抗の高い高ジルコニア溶融耐火物が開示されている。

【0013】また、熱サイクルに対する抵抗を向上させることも課題になっている。

【0014】この課題を解決するために、特開平3-28175号公報には、 P_2O_5 はガラス相中においてジルコン形成剤として働く性質を有するので、熱サイクルに対する抵抗を向上させるためには、 P_2O_5 を含有しない方が良いという提案がされている。

【0015】このように、従来の高ジルコニア溶融耐火物においては、作製時に割れのない高ジルコニア溶融耐火物を得ることや、高い電気抵抗を有する高ジルコニア溶融耐火物を得ることや、熱サイクルに対する特性に優れた高ジルコニア溶融耐火物を得ることが主な目的であり、それぞれの目的を達成するために数多くの改善提案がされている。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】しかし、前述の従来の高ジルコニア溶融耐火物を使用してガラス溶解炉を築炉した場合は、築炉後の昇温途中で高ジルコニア溶融耐火物のコーナー部が割れて飛んだり、炉内面として使用された高ジルコニア溶融耐火物の表面の一部が貝殻状となって剥がれたりする事故や、さらに重大な例としては、ペープとして使用された高ジルコニア溶融耐火物がほぼ全域にわたって爆発的に割れて飛散する事故が起きている。

【0017】このような高ジルコニア溶融耐火物の破損事故は、炉の設計や昇温の失敗などによって起こり得るが、炉の設計や昇温などが良好である場合にも起きている。

【0018】それに対して、高ジルコニア溶融耐火物以外の溶融耐火物、例えばAZS系耐火物、コランダム系耐火物、 α - β アルミナ系耐火物、ムライト系耐火物を使用した場合は、そのような破損事故が起こらない。したがって、前述の破損事故は、高ジルコニア溶融耐火物に特有な現象であると考えられる。

【0019】このような破損が起きた場合、破損した部分において、溶融ガラスに対する耐食性が非常に弱くなる。そのため、溶融ガラス中にストーンやコードなどの欠陥を生成したり、破損部分の割れた隙間に溶融ガラスが入り込むことによって侵食を助長したり、泡を巻き込んだりして重大なガラス欠陥を引き起こすという問題が

生じる。このように、従来は、前述の高ジルコニア溶融耐火物の利点を最大限に引き出すことができないという問題がある。

【0020】本発明者らは、このような破損の原因を究明するために、後述する実施例1～14と同様の方法で、前述の従来の提案による化学成分を含む高ジルコニア溶融耐火物（比較例1～14）を作製して、それらについて、表面の残留応力、片面加熱時の破損の有無、熱サイクルによる亀裂の有無を調べた。その結果を表1に示す。

【0021】後掲の表1を参照すると、前述の特開昭56-129675号公報および特開平3-28175号公報に開示された化学成分の耐火物すなわち比較例1、2および比較例3、4、5においては、いずれも作製時点で割れは無く、耐火物表面に残留応力として圧縮力が残存しており、その圧縮力の大きさは50MPaを越えていた。また、特開昭63-285173号公報および特開平4-193766号公報に開示された化学成分の耐火物すなわち比較例6、7および比較例8～11においては、いずれも作製時点での割れは無く、耐火物表面に残留応力として張力が残存し、その張力の大きさは80MPaを越えていた。そして、比較例1～11においては、いずれも片面加熱時に破損が生じていた。

【0022】また、特開昭62-59576号公報に開示された組成の耐火物すなわち比較例12、13においては、残留応力が小さく、片面加熱時の破損はなかった。しかし、熱サイクルによる亀裂が発生した。

【0023】一方、その他の種類の溶融耐火物、例えばAZS系耐火物、コランダム系耐火物、 α - β アルミナ系耐火物、ムライト系耐火物においては、表面に残留応力として張力が残存する。これらの耐火物の中で、最も大きい張力が残存するのは、ZrO₂を34重量%含むAZS系耐火物であり、その張力の大きさは50MPaを越えることはない。しかも、これらの耐火物においては、片面加熱時に破損が生じない。

【0024】このような高ジルコニア溶融耐火物以外の耐火物と比較例1～14とを比較すると明らかなように、残留応力の種類や大きさが、片面加熱時の破損の要因である。

【0025】この残留応力は、製造工程中の casting、徐冷する過程で発生する。したがって、残留応力は、使用する鋳型の種類や徐冷速度によって大きく影響を受けると考えられる。

【0026】しかし、鋳型の種類や徐冷速度を調整しただけでは、残留応力の種類や大きさを制御することができない。例えば、鋳型の種類や徐冷速度を同様にして前述の従来の高ジルコニア溶融耐火物をそれぞれ作製した場合、それらの中には、残留応力の種類として張力を持つものと、圧縮力を持つものがある。つまり、全く逆の種類の残留応力を持つ2種類の高ジルコニア溶融耐火物

が存在し、残留応力の種類が制御されていない。

【0027】また、残留応力を制御して片面加熱時の破損を防止できたとしても、比較例12～14のように熱サイクルによる割れがある場合は、前述の同様の問題が生じる。

【0028】これらのことを考え合わせて鋭意な判断と実験を重ねた結果、本発明者らは、高ジルコニア溶融耐火物のガラス相の成分を調整することにより、膨脹係数を変化させて残留応力を制御できることを見出した。

【0029】ところで、従来の一般的な高ジルコニア溶融耐火物の常温での曲げ強度は、本発明者らの測定によれば90～130MPaの範囲である。つまり、高ジルコニア溶融耐火物に発生する張力または圧縮力がこの範囲を越えると、亀裂が入って破損する。

【0030】実際は、つまりガラス炉に使用された高ジルコニア溶融耐火物が昇温される場合は、その加熱面が高温になって膨脹しようとするので、それと反対の力である圧縮力が耐火物表面に働く。したがって、高ジルコニア溶融耐火物の表面における残留応力が圧縮力である場合は、加熱による圧縮力と残留応力の合力が高ジルコニア溶融耐火物の表面に働くことから、残留応力が比較的小さくても昇温時に割れなどの破損が起きやすい。一方、残留応力が張力である場合は、加熱による圧縮力が残留応力を解放する方向に働くことから、残留応力が比較的大きくても昇温時に割れなどの破損が起きにくい。

【0031】したがって、片面加熱時に耐火物の表面に割れが生じないようにするためには、残留応力が圧縮力の場合に、前述の特開昭56-129675号公報、特開平3-28175号公報に提案されている耐火物の圧縮力よりも小さくし、残留応力が張力の場合に、特開昭63-285173号公報、特開平4-193766号公報に提案されている耐火物の張力よりも若干小さくすべきである。

【0032】なお、前述のAZS系耐火物、コランダム系耐火物、 α - β アルミナ系耐火物、ムライト系耐火物が、築炉後のガラス炉において昇温時に高ジルコニア溶融耐火物と違って破損しないのは、各耐火物の表面に残っている残留応力が、その耐火物の機械的強度を越えない大きさの張力であることによる。

【0033】また、従来の高ジルコニア溶融耐火物に特有の破損は、400～600℃で全て起こっている。つまり、耐火物のガラス相が軟化する前に、比較的低温で全て起こっている。

【0034】従って、この点からも、破損をおこさないようにするためには、ガラス相を構成する成分の選択が極めて重要であることは明らかである。

【0035】また、高い電気抵抗を持つようにすることや、作製時に耐火物に亀裂などの欠陥が出ないようにすることや、熱サイクルによって亀裂が出ないようにすることも望まれている。そのためにも、ガラス相の化学成

分を工夫する必要がある。

【0036】なお、電気抵抗に関しては、前述の特開昭62-59576号公報に、電気抵抗を高くするために、 Na_2O 、 K_2O などのアルカリ金属酸化物を添加せずに作製された高ジルコニア溶融耐火物が示されている。しかし、この耐火物は、溶融ガラスと接触することによって、イオンの拡散を生じる。それによって、溶融ガラス成分と耐火物のガラス相成分の置換が起こり、耐火物の電気抵抗が低くなるという現象が生じる。

【0037】この現象を防止するために、前述の特開昭63-285173号公報には、大きなイオン半径を有して置換を起こしにくいアルカリ金属酸化物の K_2O 、アルカリ土類金属酸化物の BaO や SrO を添加することが示されている。しかし、この耐火物においては、残留応力として張力が大きく、片面加熱時に破損しやすいという問題がある。

【0038】なお、前述の比較例1～11など、従来の提案は、作製時に得られた耐火物に割れが発生しないように、ガラス相の成分について種々の工夫を行っている。しかし、実際にガラス炉を築炉して熱上げをしたときに起こりうる状況、すなわち片面加熱時の状況について、充分に考慮がなされている訳ではない。

【0039】例えば、前述の特開平3-28175号公報は、極めて小さい試料を炉内に入れて熱サイクルに対する抵抗性を調べている。しかし、小さい試料の全体が炉内に入っていることから、試料に部分的な温度差が出にくく、実際の耐火物の使用条件とは大きく異なる。実際の耐火物の使用条件では、次のように耐火物に部分的な温度差が生じる。実際のガラス炉においては、築炉した後に炉内を昇温していくため、炉壁として使用される耐火物は炉内部分と炉外部分の間で温度差を生じる。すなわち、昇温時において、各耐火物の炉内面と炉外面が同じ温度になることはない。

【0040】本発明は、残留応力を制御することによって、従来の高ジルコニア溶融耐火物に特有の破損、つまり片面加熱時の破損を防止し、しかも熱サイクルに対する抵抗性を向上させることを目的とする。さらに電気抵抗を向上させることも目的とする。

【0041】

【課題を解決するための手段】この目的を達成するために種々の研究を重ねた結果、本願の第1発明は、化学成分として、 ZrO_2 の含有量が85～96重量%であり、 SiO_2 の含有量が3～8重量%であり、 Al_2O_3 の含有量が0.1～2重量%であり、 B_2O_3 の含有量が0.05～3重量%であり、 BaO と SrO と MgO の含有量が合わせて0.05～3重量%であり、 Na_2O の含有量が0.05重量%以上であり、かつ Na_2O と K_2O の含有量が合わせて0.05～0.6重量%であり、 Fe_2O_3 と TiO_2 の含有量が合わせて0.3重量%以下であり、 P_2O_5 と CuO が実質的に含ま

れないことを特徴とする高ジルコニア溶融耐火物を要旨とする。

【0042】また、本願の第2発明は、化学成分として、 ZrO_2 の含有量が90～95重量%であり、 SiO_2 の含有量が3～5.5重量%であり、 Al_2O_3 の含有量が0.1～1.5重量%であり、 B_2O_3 の含有量が0.05～2重量%であり、 BaO と SrO と MgO の含有量が合わせて0.05～2重量%であり、 Na_2O の含有量が0.05重量%以上であり、かつ Na_2O と K_2O の含有量が合わせて0.05～0.3重量%であり、 Fe_2O_3 と TiO_2 の含有量が合わせて0.3重量%以下であり、 P_2O_5 と CuO が実質的に含まれないことを特徴とする高ジルコニア溶融耐火物を要旨とする。

【0043】本発明において、実質的に含まないということは、0.05重量%以下の含有量であるということであり、意図的に添加しないことを意味する。

【0044】また、本発明の高ジルコニア溶融耐火物の表面に残留する残留応力は、80MPa以下の張力、または50MPa以下の圧縮力であることが好ましい。

【0045】また、化学成分の K_2O の含有量が0.05～0.55重量%であり、電気抵抗が $150\Omega\cdot\text{cm}$ 以上であることが好ましい。

【0046】

【作用】本発明の高ジルコニア溶融耐火物の ZrO_2 の含有量は、85～96重量%、好ましくは90～95重量%である。 ZrO_2 が96重量%より多い場合は、割れの無い耐火物が得られず、85重量%より少ない場合は、溶融ガラスに対する耐食性が劣る。

【0047】 SiO_2 の含有量は、3～8重量%、好ましくは3～5.5重量%である。 SiO_2 はガラス相を形成するための必須成分である。3重量%より少ない場合は、ガラス相を形成することができない。8重量%より多い場合は、溶融ガラスに対する耐食性が劣る。

【0048】 Al_2O_3 の含有量は、0.1～2重量%、好ましくは0.1～1.5重量%である。 Al_2O_3 は残留応力の張力を小さくし、しかも溶融物の流れを良くする性質がある。0.1重量%より少ない場合は、そのような性質が生かされない。2重量%より多い場合は、残留応力の圧縮力を大きくし、しかも安定したガラス相を形成できないので、割れない耐火物が得られない。

【0049】 B_2O_3 の含有量は、0.05～3重量%、好ましくは0.05～2重量%である。 B_2O_3 は硼珪酸ガラスを形成するために必須の成分であり、本発明において重要な役割を果たしている。例えば、高ジルコニア溶融耐火物の作製時において割れを抑制するのに大きな役割を果たす。0.05重量%より少ない場合は、このような役割を果たせない。3重量%より多い場合は、残留応力の張力を大きくするという問題がある。

さらに過度に添加した場合は、高ジルコニア溶融耐火物に吸湿性をもたせ、それにより H_2BO_3 を形成し風化を生じて耐火物組織に悪い影響を与えるという現象が生じる。

【0050】本発明は、後述のように、 Na_2O や K_2O などのアルカリ金属酸化物を添加するので、極めて安定な硼珪酸ガラスを形成することができ、それによって前述の現象を防止できる。このような硼珪酸ガラスは、ガラス相としても安定である。 Na_2O や K_2O は、 B_2O_3 を安定な硼珪酸ガラスにするために不可欠な成分である。

【0051】 BaO （酸化バリウム）、 SrO （酸化ストロンチウム）、 MgO の含有量は、合計で0.05～3重量%、好ましくは0.05～2重量%である。それによって、十分安定なガラス相を形成するので、ガラス相を調整するために非常に重要である。0.05重量%より少ない場合は、安定なガラス相を形成できない。

【0052】 BaO 、 SrO 、 MgO は、アルカリ土類金属酸化物であり、ガラス相の成分である。それらは、溶解時の揮発が少なく成分調整が容易であるから、安定なガラス相を形成する性質がある。このため、高ジルコニア溶融耐火物を加熱した場合に、仮に高ジルコニア溶融耐火物からアルカリ金属の一部が揮発してガラス相が変化しても、 P_2O_5 と違ってジルコンなどの結晶を生成させることがなく、熱サイクルに対する抵抗を極端に低下させることがないという利点がある。

【0053】ところで、電子用ガラス、例えばフォトリソマスク、ブラウン管ガラス、液晶用ガラスには、 BaO 、 SrO 、 MgO が含まれている場合が多い。従って、電子用ガラスの溶解炉に本発明の高ジルコニア溶融耐火物を使用した場合、溶融ガラスと耐火物のガラス相の両方に同じ成分が含まれることから、イオンの拡散が起こりにくく、耐火物の侵食が遅くなるという利点もある。

【0054】このように、 BaO 、 SrO 、 MgO は、必須成分であるが、その含有量の合計が3重量%より多い場合は、 B_2O_3 と同様に残留応力の張力を大きくする働きがある。

【0055】本発明は、 BaO 、 SrO 、 MgO の中の少なくとも1種類を含有すればよく、2種類以上の任意のものを組み合わせて含有することもできる。しかし、それぞれの性質やガラス相中での安定性を考慮すると、少なくとも BaO を含有することが好ましい。つまり、1種類を使用する場合は、 BaO を優先的に含有し、2種類以上を含有する場合は、 BaO と SrO 、あるいは BaO と MgO 、あるいは BaO と SrO と MgO を組合せて含有することが効果的である。

【0056】 Na_2O の含有量は、0.05重量%以上であり、かつ Na_2O と K_2O を合わせた含有量は、0.05～0.6重量%、好ましくは0.05～0.3重量%である。つまり、 Na_2O だけ含有するか、また

は Na_2O と K_2O を組み合わせで含有する。それによって、残留応力の張力を小さくする。しかし、 Na_2O と K_2O を合わせた含有量が0.6重量%より多い場合は、残留応力の圧縮力を大きくする。

【0057】なお、残留応力の張力を小さくする成分としては、 Na_2O と K_2O の他に前述の Al_2O_3 がある。しかし、その含有量に制限があるため、 Na_2O と K_2O を含有せずに Al_2O_3 だけを含有する場合は、 B_2O_3 およびアルカリ土類金属酸化物で発生する張力を十分に緩和できない。ゆえに、 Na_2O および K_2O は、この点からも重要な作用をもつ成分である。

【0058】また、 Na_2O を含有せずに K_2O だけを添加した場合は、例えば比較例6、7のように、残留応力としての張力を小さくすることができないので、片面加熱時に破損が生じ、しかも熱サイクルに対する抵抗が劣るため良くない。

【0059】また、高ジルコニア溶融耐火物の電気抵抗特性を向上させるために、つまり高電気抵抗にするために、 Na_2O の含有量と K_2O の含有量をそれぞれ0.05～0.55重量%にすることが好ましい。つまり、 Na_2O と K_2O をそれぞれ0.05重量%以上含有することが効果的である。最も効果の大きいのは、 Na_2O と K_2O を等モル比で添加することである。

【0060】このように、本発明は、少なくとも Na_2O を含有することにより、片面加熱時の破損を防止し、しかも高電気抵抗にすることができる。

【0061】 CuO と P_2O_5 は、従来の B_2O_3 を含まない高ジルコニア溶融耐火物においては、張力を小さくし、圧縮力を大きくする働きがあり、ガラス相を軟らかくするため、作製時に割れない耐火物を作るために有効である。しかし、 B_2O_3 と同時に添加する場合は、低融点ガラスを形成し化学的な耐久性を極端に低下させる性質がある。 P_2O_5 は、この他に、熱サイクルに対する抵抗性を低下させる性質や、原料の吸湿性により緻密な耐火物を作りにくい性質がある。それに、 CuO は、割れを少なくする点で効果を奏するが、溶融ガラスを着色することから、 CuO を含む耐火物の使用は制限される。

【0062】これらの理由により、本発明は、意図的な CuO や P_2O_5 の添加をしない。つまり、本発明は、実質的に CuO と P_2O_5 を含有しない。

【0063】 TiO_2 および Fe_2O_3 は、不純物として混入しうるが、割れの発生に影響することから、それらの含有量は合わせて0.3重量%を越えてはならない。

【0064】また、高ジルコニア溶融耐火物の表面における残留応力は、80MPa以下の張力、または50MPa以下の圧縮力である。好ましくは、残留応力が60MPa以下の張力、または30MPa以下の圧縮力である。それによって、諸特性に優れた高ジルコニア溶融耐

火物になる。例えば、片面加熱時の破損や、熱サイクルによる破損を防止することができる。

【0065】

【実施例】本発明の好適な実施例による高ジルコニア溶融耐火物について説明する。

【0066】この高ジルコニア溶融耐火物は、化学成分として、 ZrO_2 の含有量が85～96重量%であり、 SiO_2 の含有量が3～8重量%であり、 Al_2O_3 の含有量が0.1～2重量%であり、 B_2O_3 の含有量が0.05～3重量%であり、 BaO と SrO と MgO の含有量が合わせて0.05～3重量%であり、 Na_2O の含有量が0.05重量%以上であり、かつ Na_2O と K_2O の含有量が合わせて0.05～0.6重量%であり、 Fe_2O_3 と TiO_2 の含有量が合わせて0.3重量%以下であり、 P_2O_5 と CuO が実質的に含まれず、割れのないことを特徴とする。

【0067】別の実施例による高ジルコニア溶融耐火物は、化学成分として、 ZrO_2 の含有量が90～95重量%であり、 SiO_2 の含有量が3～5.5重量%であり、 Al_2O_3 の含有量が0.1～1.5重量%であり、 B_2O_3 の含有量が0.05～2重量%であり、 BaO と SrO と MgO の含有量が合わせて0.05～2重量%であり、 Na_2O の含有量が0.05重量%以上であり、かつ Na_2O と K_2O の含有量が合わせて0.05～0.3重量%であり、 Fe_2O_3 と TiO_2 の含有量が合わせて0.3重量%以下であり、 P_2O_5 と CuO が実質的に含まれず、割れのないことを特徴とする。

【0068】また、好ましくは、高ジルコニア溶融耐火物の表面における残留応力が80MPa以下の張力、または50MPa以下の圧縮力である。

【0069】また、好ましくは、 K_2O の含有量が0.05重量%以上であり、電気抵抗が $150\Omega \cdot cm$ 以上である。

【0070】実施例1～14

次に、本発明の実施例1～14について説明する。

【0071】後掲の表2に、各実施例の高ジルコニア溶融耐火物に含まれる化学成分とそれらの含有量を示す。表2中の含有量の欄に記載の記号「—」は、0.05重量%未満の含有量を示し、実質的に含まないことを意味する。また、「 ≤ 0.3 」は、0.3重量%以下の含有量を示す。また、 Fe_2O_3 と TiO_2 については、それらの合計の含有量を示す。

【0072】各実施例の高ジルコニア溶融耐火物は、次のようにして製造された。

【0073】出発原料としてジルコンを脱珪して得られた人工ジルコニアを用意し、この人工ジルコニアに、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 B_2O_3 、 Na_2O 、 K_2O 、 BaO 、 SrO 、 MgO 等を粉末原料として各実施例の所定の割合で加え、これらを混合した後、アーク電気炉内

で溶融し、内部寸法 $100 \times 150 \times 350mm$ の黒鉛製鑄型に注入して鑄造し、パイヤーアルミナの粉末中に埋没させて室温になるまで徐冷した。このようにして表2の化学成分を有する各実施例の高ジルコニア溶融耐火物を製造した。

【0074】実際の使用条件を考慮して、片面加熱時の破損の有無を調べるために、各実施例について次の方法で試験した。高ジルコニア溶融耐火物を資料とし、大きさ $100 \times 150 \times 350mm$ の引け巢のない試料3枚を耐火物の上に並べて、それらの周囲を断熱材で囲った。そして、試料の上方に発熱体を設け、試料の $150 \times 350mm$ の面を加熱した。このようにして加熱された面は、 $0.1^\circ C/分$ の割合で常温から $1000^\circ C$ まで昇温した。このときの試料の破損の有無、つまり片面加熱時の破損の有無を観察した。その結果を表2に示す。

【0075】さらに、各実施例について、残留応力（残留歪ともいう）を次の方法で測定した。各実施例の高ジルコニア溶融耐火物を試料とし、歪みゲージを使った穿孔法によって、大きさ $100 \times 150 \times 350mm$ の引け巢のない試料の表面における6カ所の残留応力を測定した。その測定結果を表2に示す。ただし、残留応力が圧縮力の場合は、その絶対値の最大値に+を付けて示し、張力の場合は、その絶対値の最大値に-を付けて示す。前述のように、高ジルコニア溶融耐火物に特有な昇温時の破損は、表面の残留応力と密接な関係にある。

【0076】表2から明らかなように、残留応力が50MPa以下の圧縮力、または80MPa以下の張力であるので、高ジルコニア溶融耐火物は、片面加熱の試験において破損しない。

【0077】また、熱サイクルに対する抵抗性を調べるために、各実施例について次のような方法で試験を行った。まず、大きさ $30 \times 40 \times 40mm$ の試料を各実施例の高ジルコニア溶融耐火物から切り出した。次に、 $1250^\circ C$ に60分間保持した後、 $800^\circ C$ に60分間保持した。これを1回として20回繰り返した。そして、各資料について割れの有無を観察した。その結果を表2に示す。

【0078】さらに、各実施例について、 $1500^\circ C$ における電気抵抗を測定した。その結果を表2に示す。表2中の電気抵抗の欄に記載の記号「—」は、化学成分から容易に推定できるため測定の対象としなかったことを示す。

【0079】以上の試験の結果から、次の結論を得た。

【0080】実施例1～14から明らかなように、本発明の化学成分の範囲内であり、残留応力が50MPa以下の圧縮力、または80MPa以下の張力であれば、割れのない優れた特性を有する高ジルコニア溶融耐火物が得られる。例えば、片面加熱時の破損を防止したり、熱サイクルによる破損を防止することができる。

【0081】さらに、残留応力が30MPa以下の圧縮

力、または50MPa以下の張力である場合は、さらに優れた特性を有する高ジルコニア溶融耐火物が得られる。

【0082】さらに、高電気抵抗とするためには、 Na_2O と K_2O を同時に添加することが効果的である。

【0083】なお、実施例1、2、4、8においては、 Na_2O の含有量が、その他の実施例と比較して多く、しかも片面加熱による破損が無かった。その理由は、 B_2O_3 や BaO 、 SrO 、 MgO などの添加によって、 Na_2O の働きが抑えられて残留応力の圧縮力が小さくなったからである。

【0084】実施例1～14と比較例1～14の比較前出の表1および表2を参照して、実施例1～14と比較例1～14を比較する。

【0085】比較例1、2は、実施例1～14と違って、 B_2O_3 、 BaO 、 SrO 、 MgO を含有せず、 P_2O_5 を含有する。そのため、 Na_2O の作用および Na_2O と P_2O_5 の相互作用により、残留応力として残った圧縮力が大きく、片面加熱の試験においてはコーナー角欠および面の一部の剥離などの破損があった。

【0086】比較例3、4、5は、実施例1～14と違って、 B_2O_3 、 BaO 、 SrO 、 MgO を含有しない。そのため、 Na_2O 、 Al_2O_3 、 SiO_2 がガラス相の主成分であり、残留応力として残った圧縮力が大きく、片面加熱時に破損があった。特に、比較例3は、500℃付近で大きく割れて飛散した。

【0087】比較例6、7は、実施例1～14と違って、 Na_2O を含有せず、アルカリ金属酸化物として K_2O だけを含有し、残留応力として残った張力が80MPaより大きい。そのため、片面加熱による割れが発生する。さらに、熱サイクルによる割れも発生する。

【0088】比較例8～11は、実施例1～14と違って、 Na_2O 、 K_2O などのアルカリ金属酸化物を含まない。そのため、残留応力としてかなり大きい張力が残った。この耐火物を片面加熱試験した結果、大きい圧縮力の場合と異なって飛散せずに、長さ方向に2分割するように割れが生じた。

【0089】比較例8～11は、アルカリ金属酸化物を含まないことによって、高電気抵抗の特性を有する。

【0090】それに対して、本発明は、前述のようにアルカリ金属酸化物として Na_2O と K_2O を等モル添加することによって、高電気抵抗にし、しかも片面加熱時の破損を防止することができる。例えば、実施例9は、 Na_2O と K_2O を等モル添加して、さらに B_2O_3 およびイオン半径の大きいアルカリ土類金属酸化物の BaO を添加することによって高電気抵抗の耐火物を得ている。

【0091】比較例12、13は、実施例1～14と違

って、 BaO 、 SrO 、 MgO を含有せず、 P_2O_5 を含有する。そのため、残留応力として残った張力は小さい。しかし、 P_2O_5 を含有していることから、熱サイクルの試験においては表面が厚さ方向に剥がれ落ちる現象が見られた。これは、 P_2O_5 の揮発によって、試料の表面と内部でガラス相の成分が変わり膨脹率が変わるためである。

【0092】比較例14は、実施例1～14と違って、 Na_2O を含有せず、アルカリ金属酸化物として K_2O だけを含有し、残留応力として残った圧縮力が小さく、片面加熱の試験においても破壊が生じない。しかし、アルカリ金属酸化物として K_2O だけを含有し、 Na_2O を含有しないので、熱サイクルに対する抵抗が弱かった。従って、 K_2O を添加する場合は Na_2O と同時に添加する必要がある。

【0093】変形例

本発明は、以上に説明した実施例に限定されるものではない。

【0094】例えば、高ジルコニア溶融耐火物の表面を研磨したり、切断したりしてもよい。それによって、残留応力のある程度だけ減少させることができる。ただし、このような方法によっては、残留応力を大巾に解消することはできない。

【0095】

【発明の効果】本発明によれば、化学成分として、 ZrO_2 の含有量が85～96重量%であり、 SiO_2 の含有量が3～8重量%であり、 Al_2O_3 の含有量が0.1～2重量%であり、 B_2O_3 の含有量が0.05～3重量%であり、 BaO と SrO と MgO の含有量が合わせて0.05～3重量%であり、 Na_2O の含有量が0.05重量%以上であり、かつ Na_2O と K_2O の含有量が合わせて0.05～0.6重量%であり、 Fe_2O_3 と TiO_2 の含有量が合わせて0.3重量%以下であり、 P_2O_5 と CuO が実質的に含まれないので、表面における残留応力を制御して片面加熱時の破損を防止し、しかも熱サイクルによる破損を防止することができる。

【0096】それによって、従来の高耐食性の高ジルコニア溶融耐火物における特有の破損、特に築炉後の熱上げ時の比較的低い温度でよく起きる破損、例えば亀裂、角欠、剥がれ（ピーリング）、爆発的飛散など、いわゆる熱的スポーリングに対する抵抗特性を著しく向上させて、熱上げ時に破損を完全に無くすることができる。

【0097】さらに、ガラス溶解炉に使用した場合に、ガラスを着色しないという特長を持つことができる。

【表1】

【表2】

比較例		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
化学成分 (重量%)	ZrO ₂	93.4	94.5	93.6	95.4	96.2	92.0	90.8	92.1	92.3	93.1	94.0	92.9	94.8	92.2
	SiO ₂	3.8	2.6	4.5	3.5	2.6	6.1	6.2	3.7	4.1	3.4	3.3	4.8	3.6	3.6
	Al ₂ O ₃	1.5	2.0	0.8	0.6	0.4	0.1	0.1	1.2	1.4	1.2	1.0	0.8	0.7	0.6
	B ₂ O ₃	—	—	—	—	—	1.0	1.5	0.5	—	0.4	0.2	1.1	0.5	1.2
	BaO	—	—	—	—	—	0.25	—	0.6	1.1	0.2	0.6	—	—	—
	SrO	—	—	—	—	—	—	0.5	—	0.8	0.1	0.2	—	—	1.1
	MgO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.3
	CaO	—	—	—	—	—	—	—	0.3	—	0.1	0.2	—	—	—
	ZnO	—	—	—	—	—	—	—	1.6	—	0.5	—	—	—	—
	Na ₂ O	0.8	0.2	0.7	0.4	0.2	—	—	—	—	—	—	10.06	0.05	—
	K ₂ O	—	—	—	—	—	0.25	0.5	—	—	—	—	—	—	0.5
	P ₂ O ₅	0.5	0.3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.5	0.2	—
	Fe ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	TiO ₂	≤0.1	≤0.1	≤0.3	≤0.3	≤0.3	≤0.3	≤0.3	≤0.1	≤0.1	≤0.1	≤0.1	≤0.1	≤0.1	≤0.3
残留応力(MPa)		+75	+56	+12	+64	+58	-85	-89	-91	-33	-90	-86	-69	-75	+35
片面加熱時の破損		有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	無
熱サイクルによる割れ		有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有
1500℃の電気抵抗(Q・cm)		—	—	—	—	—	180	—	200	140	190	220	120	—	—

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
	化学成分 (重量%)	ZrO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	BaO	SrO	MgO	CaO	ZnO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃ TiO ₂
	86.1	91.3	91.6	92.4	92.6	92.8	93.2	93.4	93.8	94.1	94.2	94.4	94.8	95.1
	6.7	4.6	5.2	4.6	3.5	4.4	3.1	4.1	4.3	3.6	3.4	3.2	3.3	3.6
	1.9	1.2	0.8	0.6	0.8	0.8	0.6	0.7	0.3	0.4	0.6	0.5	0.2	0.1
	1.8	1.5	1.1	1.1	1.0	1.0	0.1	1.1	1.2	1.3	1.0	0.8	1.2	0.6
	1.5	0.6	0.5	0.5	0.6	0.5	1.5	—	0.05	—	—	—	0.05	0.1
	0.6	—	0.2	—	—	—	—	—	—	—	—	0.5	—	—
	0.8	0.1	—	—	—	0.1	0.5	0.05	—	0.1	0.3	—	—	0.1
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	0.5	0.5	0.3	0.5	0.1	0.05	0.1	0.4	0.05	0.1	0.1	0.15	0.05	0.05
	—	—	0.2	—	0.1	0.05	—	—	0.08	0.1	—	0.2	0.15	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	≤0.3	≤0.3	≤0.3	≤0.3	≤0.3	≤0.3	≤0.3	≤0.3	≤0.3	≤0.3	≤0.3	≤0.3	≤0.3	≤0.3
残留応力(MPa)	+28	+38	+42	+47	+15	-16	-6	+39	-73	+11	-9	+27	+31	-53
片面加熱時の破損	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無
熱サイクルによる割れ	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無
1500℃の電気抵抗(Ω・cm)	—	120	—	—	190	230	130	—	210	180	—	180	—	140

【手続補正書】

【提出日】平成7年5月29日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 化学成分として、ZrO₂の含有量が85～96重量%であり、SiO₂の含有量が3～8重量%であり、Al₂O₃の含有量が0.1～2重量%であ

り、 B_2O_3 の含有量が0.05～3重量%であり、 BaO と SrO と MgO の含有量が合わせて0.05～3重量%であり、 Na_2O の含有量が0.05重量%以上であり、かつ Na_2O と K_2O の含有量が合わせて0.05～0.6重量%であり、 Fe_2O_3 と TiO_2 の含有量が合わせて0.3重量%以下であり、 P_2O_5 と CuO が実質的に含まれず、かつ電気抵抗が $150\Omega \cdot cm$ 以上であることを特徴とする高ジルコニア溶融耐火物。

【請求項2】 化学成分として、 ZrO_2 の含有量が90～95重量%であり、 SiO_2 の含有量が3～5.5重量%であり、 Al_2O_3 の含有量が0.1～1.5重量%であり、 B_2O_3 の含有量が0.05～2重量%であり、 BaO と SrO と MgO の含有量が合わせて0.

05～2重量%であり、 Na_2O の含有量が0.05重量%以上であり、かつ Na_2O と K_2O の含有量が合わせて0.05～0.3重量%であり、 Fe_2O_3 と TiO_2 の含有量が合わせて0.3重量%以下であり、 P_2O_5 と CuO が実質的に含まれず、かつ電気抵抗が $150\Omega \cdot cm$ 以上であることを特徴とする高ジルコニア溶融耐火物。

【請求項3】 表面における残留応力が80MPa以下の張力、または50MPa以下の圧縮力であることを特徴とする請求項1または請求項2記載の高ジルコニア溶融耐火物。

【請求項4】 K_2O の含有量が0.05重量%以上であることを特徴とする請求項1ないし請求項3のいずれか1項に記載の高ジルコニア溶融耐火物。